

KLÓRBENZOL ÉS POLI(VINIL-KLORID) LEBONTÁSA RÁDIÓFREKVENCIÁS TERMIKUS PLAZMÁBAN

Tézisfüzet

Fazekas Péter

Témavezető
Dr. Szépvölgyi János
egyetemi tanár

Konzulens
Dr. Nagy Tibor
tudományos munkatárs

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM KÖRNYEZETTU-
DOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

MTA TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONT ANYAG-
ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET



2016

Bevezetés és célok

A dolgozatban ismertetett munkámat az Eötvös Loránd Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskolájának hallgatójaként, a Magyar Tudományos Akadémia Természet-tudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézetében, a Plazmakémiai Kutatócsoport tagjaként végeztem.

Dolgozatomban két, a környezetet különböző módon terhelő modellvegyület, a klórbenzol és poli(vinil-klorid) termikus plazmában történő lebontását vizsgáltam. A klórbenzol az élőlényekre veszélyes vegyület, emiatt kezelés nélkül nem bocsátható ki a környezetbe. A PVC ugyan stabilis, inert anyag, amely szokásos környezeti körülmények között nem bomlik el, de anyag- és energiatartalma, valamint a lerakásának folyamatosan növekvő területigénye miatt átalakításával mindenképpen érdemes foglalkozni.

A témaválasztást tehát egyrészt környezetvédelmi megfontolások indokolták, másrészt pedig az motiválta, hogy klórtartalmú szerves vegyületek termikus plazmában végrehajtott lebontásáról eddig viszonylag kevés ismerettel rendelkezünk. Többben, köztük az AKI Plazmakémiai Kutatócsoportjában is, foglalkoztak egy vagy két szénatomból álló halogénezett (fluorozott, klórozott) szerves molekulák, valamint egyszerűbb gyűrűs vegyületek (benzol, toluol) lebontásával, és egyes polimerek (pl. a polietilén) termikus plazmakezelését is vizsgálták. A kutatások azonban egyik esetben sem terjedtek ki a klórozott származékokra.

Kísérleti módszerek

- A modellvegyületeket saválló acélból készült hengeres reaktorban, 15-25 kW kicsatolt teljesítmény mellett, semleges, oxidatív és redukzív atmoszférában bontottam el.
- A plazma aktív komponenseit optikai emissziós spektroszkópiával azonosítottam. Az argon gáz gerjesztési hőmérsékletét a Boltzmann-egyenlettel, a jelenlévő gyökök rotációs-vibrációs hőmérsékletét a mért és az elméleti spektrumok összehasonlításával határoztam meg.
- A reaktort elhagyó véggázokat Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával elemeztem 10 cm hosszúságú KBr ablakú küvetta felhasználásával.
- Pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével állapítottam meg a szilárd termékek összetételét és morfológiáját.
- A termékek nagyméretű molekuláinak azonosítására gáz-kromatográfia-tömegspektrometriát használtam toluol oldószerben történt ultrahangos kezelés után.
- A reakciókinetikai modellezést a Simulation Error Minimalization programcsomaggal végeztem el.

Eredmények

A plazmalángban lezajló folyamatok jobb megismerésére termodinamikai számításokat végeztem a Factsage programcsomaggal 500-7000 K között öt rendszerre. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{Ar}$ esetében magas hőmérsékleten (4000 K felett) atomi C, H és Cl, kis méretű széntartalmú gyökök (CH, C_2H , C_2 és C_3) jelennek meg. 1500 és 3500 K között a C_2H_2 a domináns szénhor-

dozó molekula. 2500 és 4000 K között feltűnik a C_4H_2 is, 1700 K alatti hőmérsékleten pedig a CH_4 jelentős. Molekulárisan a klór csak HCl alakban van jelen, Cl_2 nem képződik. Ugyanezen rendszernél oxigén jelenlétében nem képződnek C-H kötést tartalmazó molekulák, valamint az atomos szén mennyisége is kevesebb.

A PVC + Ar rendszerben a klórbenzolhoz képest sokkal több vegyület alakul ki, főleg a klórtartalmú molekulák diverzitása nő meg (CCl , C_2Cl , C_2HCl). Ennek oka az, hogy a PVC-ben, a klórbenzolhoz viszonyítva egy szénatomra vetítve több klóratom található. Reduktív körülmények között az eredmény nagyon hasonló. Oxigén jelenlétében az eredmények hasonlítanak a klórbenzol oxidatív lebontásához.

Az optikai emissziós vizsgálatok során az emissziót erős Ar, H, C, Cl és O atomi vonalak jellemezték mindkét modellnél. Azonosítottam a molekulásáv rendszereket is. Kiszámítottam az argongáz gerjesztési hőmérsékletét és a C_2 Swan, CN Ibolya és OH 3064 Å rotációs-vibrációs hőmérsékleteket is.

Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával azonosítottam a gázfázisban található fő és melléktermékeket. A gázfázis fő alkotói CO_2 , CO, H_2O , C_2H_2 és HCl voltak. Melléktermékként többféle poliacetilént tudtam azonosítani.

Mindkét modellvegyületnél szilárdfázisú termékként nagy diszperzitású szén (korom) képződött. Megállapítottam a koromképződés hatásfokát és az azt befolyásoló kísérleti paramétereket. Szemben az irodalmi adatokkal grafén képződését nem tapasztaltam.

A korom felületén adszorbeálódott szerves vegyületek extraktumainak GC-MS elemzéséből megállapítottam, hogy főleg

aromás és poliaromás szénhidrogének és azok klórozott származékai alakultak ki.

A reakciókinetikai modellezés alapján mind a klórbenzol, mind a vinil-klorid milliszekundum időskálán atomizálódik a vizsgált hőmérséklet-időfüggés mellett. Megállapítottam, hogy az oxigénmentes és kismértékű oxigén-szennyezés jelenlétében végzett szimulációkkal kapott termékeloszlások a szén-monoxidot leszámítva lényegében megegyeznek. A plazmareaktorba esetlegesen beszivárgó oxigén a szimulációk alapján a termékösszetételt, kis mennyiségű CO megjelenésén túl nem befolyásolja.

Kutatómunkám eredményeit az alábbi tézisekben foglalom össze:

Tézisek

1. A klórbenzol és a PVC termikus plazmakezelés hatására minden általam vizsgált kísérleti beállítás mellett elbomlik. PVC esetében a teljes lebontáshoz segédgázt kell használni: az oxigén reakcióba lép a modellanyaggal, a hidrogén pedig jó hővezetési képessége miatt javítja a hőátadási viszonyokat a plazmaláng és a PVC szemcsék között.
2. Azonosítottam a plazmaláng optikai emisszióját alkotó atomi és ionos vonalakat, valamint molekulásávokat. Az argon gerjesztési hőmérséklet, valamint a C_2 Swan, CN Ibolya és OH 3064 Å rotációs-vibrációs hőmérséklet számításokból megállapítottam, hogy a plazmaláng megfigyelt régiójában helyi termodinamikai egyensúly nem áll fenn.

3. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával megállapítottam, hogy a lebontás során keletkező vég-gázok C_2H_2 -ből, CO_2 -ből, CO -ból, H_2O -ból és HCl -ből álltak. Kimutattam, hogy plazmakezelés során sem a klórbenzolból, sem a PVC-ből nem képződnek gázfázisú klórtartalmú szerves molekulák. Sűrűségfukcionál-elméleti számításokkal és P-R szeparációs módszerrel nyomnyi mennyiségben azonosítottam a PAH vegyületek felépítésében fontos szerepet betöltő poliacetiléneket (C_4H_2 , C_6H_2 , C_8H_2).
4. A szilárd bomlástermékként képződő szén (korom) felületén adszorbeálódott vegyületek extraktumainak vizsgálatával kimutattam, hogy a modellanyagok lebontásakor - a gázfázis nagyon gyors hűlése ellenére is - kialakulnak nagyméretű, aromás és poliaromás szénhidrogének, valamint klórozott származékaik. Klórbenzolból 23, PVC-ből 36 ilyen molekulát azonosítottam gázkromatográfia-tömegspektrometriával. Megállapítottam, hogy argon-oxigén plazmákban a poliklórozott poliaromás szénhidrogének mennyisége megnő, továbbá megjelennek egy és két gyűrűs perklórozott vegyületek (hexaklórbenzol, oktaklórciklopentén, oktaklórnaftalin) is. Megállapítottam, hogy a vizsgált kísérleti körülmények között egyik modellvegyületből sem képződnek dioxinok és furánok.
5. Összeállítottam egy, a klórbenzol és a PVC bomlásának leírására is alkalmas részletes reakciókinetikai modellt, amely 377 anyagfajtából, 891 reverzibilis és 16302 irreverzibilis reakcióból áll. Megmutattam, hogy a plazma magas hőmérséklete miatt a szimulációt atomizált állapotból is el lehet indítani, mivel a modellvegyületek

lebomlásuk során teljesen atomizálódnak. A modell-számítások bár korlátos voltak miatt csak közelítőleg szolgáltatnak a kísérleti eredményekkel egyező adatokat, ugyanakkor alkalmasak az adott rendszerben végbemenő folyamatok kinetikai beírására.

Közlemények

Az értekezés alapjául szolgáló eredeti közlemények

1. **Fazekas P.**, Bódis E., Keszler A., Czégény Zs., Szépvölgyi J. (2012): Klórbenzol lebontása termikus rádiófrekvenciás plazmában. In: *Környezettudományi Doktori Iskolák Konferenciája 2012* (Budapest, kiadó: ELTE) 236-243. (ISBN 978-963-284-242-4)
2. **Fazekas P.**, Bódis E., Keszler A. M., Czégény Zs., Klébert Sz., Károly Z., Szépvölgyi J. (2013): Decomposition of Chlorobenzene by Thermal Plasma Processing. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **33.**, 765-778. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-013-9459-3>)
3. **Fazekas P.**, Keszler A. M., Bódis E., Drotár E., Klébert Sz., Károly Z., Szépvölgyi J. (2015): Optical emission spectra analysis of thermal plasma treatment of poly(vinyl chloride). *Open Chemistry*, **13.**, 549-556. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1515/chem-2015-0069>)
4. **Fazekas P.**, Czégény Zs., Mink J., Bódis E., Klébert Sz., Németh Cs., Keszler A. M., Károly Z., Szépvölgyi J. (2016): Decomposition of Poly(vinyl chloride) in Inductively Coupled Radiofrequency Thermal Plasma. *Chemical Engineering Journal*, **302.**, 163-171. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.044>)

A doktori értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó előadások és poszterek

1. **Fazekas P.**, Keszler A. M., Mohai I., Szépvölgyi J.: Benzol és klórbenzol RF plazmában történő lebontásának összehasonlító vizsgálata. Magyar Kémikusok Egyesülete 1. Nemzeti Konferencia, 2011. május 22-25., Sopron, szóbeli előadás.

2. **Fazekas P.**, Bódis E., Keszler A. M., Czégény Zs., Szépvölgyi J.: Decomposition of Chlorobenzene in RF Thermal Plasma. 12th European Plasma Conference, 2012. június 24-29., Bologna, poszter.
3. **Fazekas P.**, Bódis E., Keszler A. M., Czégény Zs., Szépvölgyi J.: Klórbenzol lebontása termikus rádiófrekvenciás plazmában. Környezettudományi Doktori Iskolák Konferenciája, 2012. augusztus 30-31., Budapest, szóbeli előadás.
4. **Fazekas P.**, Bódis E., Keszler A. M., Czégény Zs., Szépvölgyi J.: Klórbenzol lebontása termikus rádiófrekvenciás plazmában. Kálmán Erika Doktori Konferencia, 2012. szeptember 18-20., Mátraháza, szóbeli előadás.
5. **Fazekas P.**, Keszler A. M., Czégény Zs., Bódis E., Klébert Sz., Károly Z., Szépvölgyi J.: Degradation of poly(vinyl chloride) by thermal plasma processing. 5th Central European Symposium on Plasma Chemistry, 2013. augusztus 25-29., Balatonalmádi, szóbeli előadás.

Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények

1. Saini, A., Kótai L., Sajó I. E., Szilágyi I. M., Lázár K., May Z., **Fazekas P.**, Gács I., Sharma, V., Banerji K. K. (2012): Solid phase sulphatizing of zinc ferrite spinel with iron sulphates as an environmental friendly way for recovering zinc. *European Chemical Bulletin*, **1.**, 7-13.
2. Klébert Sz., Keszler A. M., Sajó I., Drotár E., Bertóti I., Bódis E., **Fazekas P.**, Károly Z., Szépvölgyi J. (2014): Effect of solid precursors on the formation of nanosized TiB_x powders in RF thermal plasma. *Ceramics International*, **40.**, 3925-3931.
(DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.036>)
3. Bódis E., Tapasztó O., Károly Z., **Fazekas P.**, Klébert Sz., Keszler A. M., Balázs K., Szépvölgyi J. (2015): Spark plasma

sintering of Si_3N_4 /multilayer graphene composites. *Open Chemistry*, **13.**, 484-489.

(DOI: <http://dx.doi.org/10.1515/chem-2015-0064>)

4. Klébert Sz., Balázsi Cs., Balázsi K., Bódis E., **Fazekas P.**, Keszler A. M., Szépvölgyi J., Károly Z. (2015): Spark plasma sintering of graphene reinforced hydroxyapatite composites. *Ceramics International*, **41.**, 3647-3652.
(DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.033>)

Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó előadások és poszterek

1. Keszler A. M., Klébert Sz., **Fazekas P.**, Sajó I. E., Drotár E., Bertóti I., Szépvölgyi J.: TiB_2 szintézise termikus rádiófrekvenciás plazmában. 2012, PhD hallgatók anyagtudományi napja, Veszprém, szóbeli előadás.
2. Károly Z., Klébert Sz., **Fazekas P.**, Szépvölgyi J.: Plasma synthesis and sintering of SiC powder. 12th European Plasma Conference, 2012. június 24-29., Bologna, poszter.
3. **Fazekas P.**, Klébert Sz., Keszler A. M., Bódis E., Drotár E., Bertóti I., Sajó I. E., Károly Z., Szépvölgyi J.: Synthesis of TiB_2 nanosized powder in radiofrequency thermal plasma. 2013. november 6-10., Novi Sad, szóbeli előadás.